

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

533227

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
21 mai 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/041768 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07C 51/48, 55/14, 55/10, 55/21, 55/02, 55/12

(74) Mandataire : **ESSON, Jean-Pierre**; Centre de Recherches de Lyon, Direction de la Propriété Industrielle, 85, rue de Frères Perret, F-69190 Saint-Fons (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/003196

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
28 octobre 2003 (28.10.2003)

(84) États désignés (*regional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Langue de dépôt :
français

Publiée :

- *avec rapport de recherche internationale*
- *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(30) Données relatives à la priorité :
02 13579 30 octobre 2002 (30.10.2002) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES [FR/FR]; Avenue Ramboz BP 33, F-69192 Saint-Fons (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **BONNET, Didier** [FR/FR]; 45, Boulevard des Canuts, F-69004 Lyon (FR). **AMOROS, Daniel** [FR/FR]; 12, impasse Mercy, F-69200 Venissieux (FR). **SIMONATO, Jean-Pierre** [FR/FR]; 43, Lotissement du Néron, F-38360 Sassenage (FR). **AUGIER, Frédéric** [FR/FR]; 29, avenue du 8 Mai 1945, F-69360 Saint Symphorien D'Ozon (FR). **BROGLIO, Maria-Ignez** [FR/FR]; 240, rue Vandome, F-69003 Lyon (FR).

(54) Title: METHOD FOR MAKING CARBOXYLIC ACIDS

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDES CARBOXYLIQUES

WO 2004/041768 A1

(57) **Abstract:** The invention concerns a method for making carboxylic acids. More particularly, it concerns a method for making carboxylic acids by oxidizing hydrocarbon with oxygen or an oxygen-containing gas, and still more particularly oxidation of cyclohexane into adipic acid. The invention concerns a method for making dicarboxylic acids by oxidizing with oxygen or an oxygen-containing gas a cycloaliphatic hydrocarbon in the presence of an oxidation catalyst and a lipophilic monocarboxylic oxidation solvent comprising a step of extracting the dicarboxylic acids formed during the oxidizing step which consists in performing, in liquid phase, an extraction of diacids using water.

(57) **Abbrégé :** PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDES CARBOXYLIQUES La présente invention concerne un procédé de fabrication d'acides carboxyliques. Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé de fabrication d'acides carboxyliques par oxydation d'hydrocarbure par l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène, et encore plus particulièrement à l'oxydation du cyclohexane en acide adipique. L'invention concerne un procédé de fabrication d'acides dicarboxyliques par oxydation par l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène d'un hydrocarbure cycloaliphatique en présence d'un catalyseur d'oxydation et d'un solvant d'oxydation monocarboxylique à caractère lipophile comprenant une étape d'extraction des acides dicarboxyliques formés à l'étape d'oxydation consistant à réaliser, en phase liquide, une extraction des diacides à l'aide de l'eau.

PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDES CARBOXYLIQUES

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'acides carboxyliques.

Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé de fabrication d'acides carboxyliques par oxydation d'hydrocarbure par l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène, et encore plus particulièrement à l'oxydation du cyclohexane en acide adipique.

L'acide adipique est un composé chimique important utilisé dans de nombreux domaines. Ainsi, l'acide adipique peut être utilisé comme additif dans de nombreux produits tant dans le domaine alimentaire que les bétons. Toutefois, une des utilisations les plus importantes est son application comme monomère dans la fabrication de polymères dont les polyuréthanes et les polyamides.

Plusieurs procédés de fabrication d'acide adipique ont été proposés. Un des plus importants, utilisé industriellement à grande échelle, consiste à oxyder en une ou deux étape(s) le cyclohexane en un mélange de cyclohexanol/cyclohexanone par un gaz contenant de l'oxygène ou par l'oxygène. Après extraction et purification du mélange cyclohexanol/cyclohexanone, ces composés sont oxydés notamment en acide adipique par l'acide nitrique.

Toutefois, ce procédé présente un inconvénient majeur lié à la formation de vapeur nitreuse.

De nombreux travaux ont été effectués pour la mise au point d'un procédé d'oxydation par l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène, d'hydrocarbures permettant d'obtenir directement les acides carboxyliques, principalement l'acide adipique.

Ces procédés sont décrits notamment dans les brevets FR2761984, FR2791667, FR2765930, US 5294739.

Généralement, la réaction est réalisée en milieu solvant, le solvant étant un acide monocarboxylique comme l'acide acétique. Toutefois, un tel procédé n'a pour l'instant fait l'objet d'aucun développement industriel important car la séparation de l'acide adipique et de l'acide acétique requiert des étapes de procédé importantes pour obtenir d'une part, un acide adipique de pureté élevée et compatible avec les exigences requises pour la fabrication de polyamide notamment pour les applications textiles, et d'autre part une récupération et un recyclage les plus complets possibles de l'acide acétique pour ne pas pénaliser économiquement le procédé.

Pour tenter de remédier à ces inconvénients, il a été recherché et proposé de nouveaux solvants pour la réalisation de l'oxydation du cyclohexane par l'oxygène. Ainsi, les solvants acides monocarboxyliques à caractère lipophile ont été proposés notamment dans le brevet FR2806079. Les acides présentent l'avantage d'une faible affinité avec l'acide adipique et de 5 n'être pas solubles dans des solvants de l'acide adipique comme l'eau. En conséquence, la récupération de l'acide adipique dans la phase aqueuse présente en fin d'étape d'oxydation peut être réalisée plus facilement avec un entraînement limité du solvant monocarboxylique.

Toutefois, ces solvants peuvent présenter des points de fusion élevés notamment supérieurs à la température ambiante impliquant un procédé d'extraction plus complexe ou 10 une mise en œuvre à des températures élevées des procédés d'extraction ou de séparation.

Un des objectifs de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication d'acides carboxyliques par oxydation d'hydrocarbures à l'aide de l'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène efficace et aisément en présence d'un solvant à caractère lipophile, mettant en œuvre une étape d'extraction efficace des acides formés et un recyclage total du solvant 15 d'oxydation.

A cet effet, l'invention propose un procédé de fabrication d'acides dicarboxyliques par oxydation par l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène d'un hydrocarbure cycloaliphatique en présence d'un catalyseur d'oxydation et d'un solvant d'oxydation à caractère lipophile, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'extraction des acides dicarboxyliques formés à 20 l'étape d'oxydation consistant à réaliser, en phase liquide, une extraction des diacides à l'aide d'un solvant d'extraction dans lequel au moins le solvant d'oxydation et l'hydrocarbure cycloaliphatique ne sont pas solubles.

Comme solvant à caractère lipophile, les composés monocarboxyliques sont préférés.

Les produits sont considérés, au sens du brevet, comme insolubles dans le solvant 25 d'extraction si leur solubilité dans ledit solvant, mesurée à 90°C et sous pression atmosphérique, est inférieure ou égale à 10 % en poids par rapport au solvant.

Selon une caractéristique de l'invention, l'extraction des diacides formés est mis en œuvre dans une colonne d'extraction liquide/liquide à flux à contre-courant. Le solvant d'extraction est avantageusement choisi dans le groupe comprenant les solvants polaires, l'eau, les 30 alcools tels que le méthanol. Le solvant préféré est l'eau ou une solution contenant majoritairement de l'eau.

Comme colonnes d'extraction liquide-liquide convenables pour l'invention, les différents principes et dispositifs utilisés couramment dans les procédés industriels peuvent être utilisés. Ainsi, les colonnes avec des agitations mécaniques à disque ou mobile, les colonnes utilisant la technologie pulsée, les colonnes statiques à plateaux perforés ou à garnissage 5 sont convenables. De préférence, les colonnes avec agitation mécanique sont préférées. Bien entendu, cette extraction peut être mis en œuvre dans une seule colonne d'extraction ou dans plusieurs colonnes d'extraction montées en série et/ou en parallèle sans pour cela sortir du cadre de l'invention. Il est également possible d'utiliser une ou plusieurs colonnes d'extraction en combinaison avec des dispositifs laveurs-décanteurs.

10 Selon une nouvelle caractéristique préférée de l'invention, le milieu réactionnel issu de l'étape d'oxydation est alimenté dans l'étape d'extraction à des conditions de température et de pression déterminées pour maintenir l'hydrocarbure cycloaliphatique à l'état liquide.

15 Avantageusement, l'extraction des diacides est mis en œuvre à des conditions de température et pression déterminées pour maintenir l'hydrocarbure cycloaliphatique à l'état liquide.

Le maintien de l'hydrocarbure à l'état liquide pendant la phase d'extraction permet de 20 maintenir le solvant d'oxydation à l'état solubilisé, ou de maintenir une solution homogène entre l'hydrocarbure et le solvant d'oxydation. Ainsi, il est possible de réaliser l'extraction des diacides à des conditions de température moins sévères, notamment dans un domaine de température inférieure à la température de solidification ou de cristallisation du solvant d'oxydation ou à une température évitant toute précipitation du solvant d'oxydation.

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, un second solvant d'extraction est 25 alimenté dans la colonne d'extraction à contre-courant du premier solvant d'extraction. Ce second solvant est un solvant du solvant d'oxydation tels que des acides monocarboxyliques à caractère lipophile et n'est pas miscible avec le premier solvant d'extraction. Cette double extraction permet une récupération quasi complète du solvant d'oxydation et son recyclage.

30 Ce second solvant est choisi parmi les solvants apolaires présentant une solubilité dans le premier solvant d'extraction inférieure ou égale à 5% en poids par rapport au premier solvant d'extraction, cette solubilité étant mesurée à une température de 20°C sous pression atmosphérique. Avantageusement, ce second solvant est choisi parmi les hydrocarbures saturés acycliques ou cycliques, les hydrocarbures aromatiques. Avantageusement, ce second solvant est l'hydrocarbure à oxyder, notamment le cyclohexane. Avantageusement, l'alimentation de ce second solvant représente au moins partiellement l'alimentation en

hydrocarbure à oxyder dans le procédé d'oxydation de l'invention quand celui-ci est un procédé continu.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le milieu réactionnel est alimenté à une position intermédiaire de la colonne, le premier solvant d'extraction et le second solvant d'extraction sont alimentés respectivement à chaque extrémité de la colonne.

Le milieu réactionnel est généralement obtenu à partir de l'oxydation par l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène, d'un hydrocarbure, plus particulièrement d'un hydrocarbure cycloaliphatique, arylaliphatiques tels que le cyclohexane, le cyclododécane. La réaction d'oxydation est généralement mise en œuvre en présence d'un solvant. Ce solvant peut être de nature très variée dans la mesure où il n'est pas sensiblement oxydable dans les conditions réactionnelles. Selon une caractéristique préférée de l'invention le solvant est choisi parmi les acides carboxyliques à caractère lipophile.

Par composé acide lipophile convenable pour l'invention, on entend les composés acides aromatiques, aliphatiques, arylaliphatiques ou alkylaromatiques comprenant au moins 6 atomes de carbones, pouvant comprendre plusieurs fonctions acides et présentant une faible solubilité dans l'eau, c'est à dire une solubilité inférieure à 10 % en poids à température ambiante (10°C - 30°C).

Comme composé organique lipophile on peut citer par exemple, les acides hexanoïque, heptanoïque, octanoïque, éthyl-2 hexanoïque, nonanoïque, décanoïque, undécanoïque, dodécanoïque, stéarique (octadécanoïque) et leurs dérivés perméthylés (substitution totale des hydrogènes des groupes méthylènes par le groupe méthyle), l'acide 2-octadécylsuccinique, 3,5-ditertiobutylbenzoïque, 4-tertiobutylbenzoïque, 4-octylbenzoïque, l'hydrogénooorthophthalate de tertiobutyle, les acides naphténiques ou anthracéniques substitués par des groupements alkyles, de préférence de type tertiobutyle, les dérivés substitués des acides phthaliques, les diacides gras comme le dimère d'acide gras. On peut également citer les acides appartenant aux familles précédentes et porteurs de différents substituants électrodonneurs (groupements avec hétéroatome du type O ou N) ou électroaccepteurs (halogènes, sulfonimides, groupements nitro, sulfonanato ou analogues).

De manière générale, le solvant acide lipophile est choisi pour obtenir avantageusement une phase homogène dans les conditions de température et de pression auxquelles est mis en œuvre la réaction d'oxydation. Pour cela, il est avantageux que la solubilité du solvant dans l'hydrocarbure ou le milieu réactionnel soit au moins supérieure à 2 % en poids, et qu'au

moins une phase liquide homogène comprenant au moins une partie des hydrocarbures à oxyder et une partie du solvant soit formée.

Avantageusement, le solvant est choisi parmi ceux qui sont peu solubles dans l'eau, c'est à dire qui présentent une solubilité dans l'eau inférieure à 10 % en poids à température ambiante (10-30°C).

Toutefois, il est possible sans sortir du cadre de l'invention, d'utiliser un solvant présentant une solubilité dans l'eau supérieure à celle indiquée précédemment si le coefficient de partage de ce composé entre la ou les phases organiques du milieu réactionnel constituées essentiellement par l'hydrocarbure à oxyder, les intermédiaires d'oxydation et la phase non organique comprenant l'eau formée pendant la réaction d'oxydation permet d'obtenir une concentration du solvant dans ladite phase aqueuse inférieure à 10 % en poids.

L'oxydation est réalisée, en général, en présence d'un catalyseur. Ce catalyseur comprend avantageusement un élément métallique choisi dans le groupe comprenant Cu, Ag, Au, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Sc, In, Tl, Y, Ga, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, les lanthanides comme Ce et les combinaisons de ceux-ci.

Ces éléments catalytiques sont mis en œuvre soit sous forme de composés avantageusement au moins partiellement solubles dans le milieu liquide d'oxydation aux conditions de mise en œuvre de la réaction d'oxydation, soit supportés, absorbés ou liés à un support inerte tel que silice, alumine, par exemple.

Le catalyseur est de préférence, notamment aux conditions de mise en œuvre de la réaction d'oxydation :

- soit soluble dans l'hydrocarbure à oxyder,
- soit soluble dans le composé acide lipophile,
- soit soluble dans le mélange hydrocarbure/composé acide lipophile formant une phase liquide homogène aux conditions de mise en œuvre de la réaction.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le catalyseur utilisé est soluble dans l'un de ces milieux à température ambiante ou à la température de recyclage de ces milieux dans une nouvelle oxydation.

Par le terme soluble, on entend que le catalyseur soit au moins partiellement soluble dans le milieu considéré.

Dans le cas d'une catalyse hétérogène, les éléments métalliques catalytiquement actifs sont supportés ou incorporés dans une matrice minérale micro ou mésoporeuse ou dans une matrice polymérique ou sont sous forme de complexes organométalliques greffés sur un support organique ou minéral. Par incorporé, on entend que le métal est un élément du support ou que l'on travaille avec des complexes stériquement piégés dans des structures poreuses dans les conditions de l'oxydation.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le catalyseur homogène ou hétérogène est constitué de sels ou de complexes de métaux des groupes IVb (groupe du Ti), Vb (groupe du V), VIIb (groupe du Cr), VIIb (groupe du Mn), VIII (groupe du Fe ou Co ou Ni), Ib (groupe du Cu) et cérium, seuls ou en mélange. Les éléments préférés sont, en particulier, Mn et/ou Co pouvant être utilisés en association avec un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe comprenant le Cr, le Zr, le Hf, le Ce et le Fe. Les concentrations en métal dans le milieu liquide d'oxydation varient entre 0,00001 et 5 % (% poids), de préférence entre 0,001 % et 2 %.

Par ailleurs, la concentration en solvant dans le milieu réactionnel est avantageusement déterminé pour avoir un rapport molaire entre le nombre de molécules de solvant et le nombre de métal d'élément catalytique compris entre 0,5 et 100 000, de préférence entre 1 et 5000

La concentration en solvant dans le milieu liquide d'oxydation peut varier dans de larges limites. Ainsi, elle peut être comprise entre 1 et 99 % en poids par rapport au poids total du milieu liquide, plus avantageusement elle peut être comprise entre 2 et 50 % en poids du milieu liquide.

Il est également possible, sans pour cela sortir du cadre de l'invention, d'utiliser le solvant en association avec un autre composé qui peut notamment avoir comme effet d'améliorer la productivité et/ou la sélectivité de la réaction d'oxydation en acide adipique, et notamment la solubilisation de l'oxygène.

Comme exemples de tels composés, on peut citer, en particulier, les nitriles, les composés hydroxyimides les composés halogénés, plus avantageusement les composés fluorés. Comme composés plus particulièrement convenables, on peut citer les nitriles comme l'acétonitrile, le benzonitrile, les imides appartenant à la famille décrite dans la demande brevet Ep 0824962, et plus particulièrement la N-hydroxysuccinimide (NHS) ou la N-hydroxyphthalimide (NHPI), les dérivés halogénés comme le dichlorométhane, les composés fluorés comme :

- Hydrocarbures aliphatiques fluorés ou perfluorés cycliques ou acycliques,
- hydrocarbures fluorés aromatiques tels le perfluorotoluène,
perfluorométhylcyclohexane, perfluoroheptane, perfluorooctane, perfluorononane,
perfluorodécaline, perfluorométhyldécaline, α , α , α -trifluorotoluène, 1,3-bis (méthyl trifluoro) 5 benzène).

- Esters perfluorés ou fluorés tels que perfluorooctanoates d'alkyle, perfluoronanoates d'alkyle.

- Cétones fluorées ou perfluorées telles que acétone perfluorée.

- Alcools fluorés ou perfluorés tels que hexanol, octanol, nonanol, décanol perfluorés, 10 t-butanol perfluoré, isopropanol perfluoré, hexafluoro-1,1,1,3,3,3-propanol-2.

- Nitriles fluorés ou perfluorés tels que acétonitrile perfluoré.

- Acides fluorés ou perfluorés tels que acides trifluorométhylbenzoïque, acide pentafluorobenzoïque, acide hexanoïque, heptanoïque, octanoïque, nonanoïque perfluorés, acide adipique perfluoré.

15 - Halogénures fluorés ou perfluorés tels que iodo octane perfluoré, bromooctane perfluoré.

- Amines fluorées ou perfluorées tels que tripropylamine perfluorée, tributylamine perfluorée, tripentylamine perfluorée.

L'invention s'applique plus particulièrement à l'oxydation de composés cycloaliphatiques 20 tels que le cyclohexane, le cyclododécane en diacides linéaires correspondants, l'acide adipique, l'acide dodécanoïque.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, elle concerne l'oxydation directe du cyclohexane en acide adipique, par un gaz contenant de l'oxygène, en milieu liquide et en présence d'un catalyseur au manganèse, notamment un catalyseur à base de manganèse et 25 de cobalt..

La réaction d'oxydation est mise en œuvre à une température comprise entre 50°C et 200°C, de préférence entre 70°C et 180°C. Elle peut être réalisée sous pression atmosphérique. Toutefois, elle est généralement mise en œuvre sous pression pour maintenir les composants du milieu réactionnel sous forme liquide. La pression peut être comprise 30 entre 10Kpa (0,1 bar) et 20000 Kpa (200 bars), de préférence entre 100 Kpa (1 bar) et 10000 Kpa (100 bars).

L'oxygène utilisé peut être sous forme pure ou en mélange avec un gaz inert tel que l'azote ou l'hélium. On peut également utiliser de l'air plus ou moins enrichi en oxygène. La

quantité d'oxygène alimentée dans le milieu est avantageusement comprise entre 1 et 1000 moles par mole de composés à oxyder.

Le procédé d'oxydation peut être réalisé de manière continue ou selon un procédé discontinu. Avantageusement, le milieu réactionnel liquide sortant du réacteur est traité selon 5 le procédé de l'invention permettant d'une part de séparer et récupérer le diacide produits et d'autre part de recycler les composés organiques non oxydés ou partiellement oxydés comme le cyclohexane, le cyclohexanol et/ou la cyclohexanone, le catalyseur et le solvant d'oxydation.

Il est avantageux de mettre en œuvre également un composé initiateur de la réaction 10 d'oxydation, tel que par exemple une cétone, un alcool, un aldéhyde ou un hydroperoxyde. La cyclohexanone, le cyclohexanol et l'hydroperoxyde de cyclohexyle qui sont des intermédiaires réactionnels dans le cas de l'oxydation du cyclohexane, sont tout particulièrement indiqués. Généralement l'initiateur représente de 0,01 % à 20 % en poids du 15 poids du mélange réactionnel mis en œuvre, sans que ces proportions aient une valeur critique. L'initiateur est surtout utile lors du démarrage de l'oxydation. Il peut être introduit dès le début de la réaction.

L'oxydation peut également être mise en œuvre en présence d'eau introduite dès le stade initial du procédé.

Dans ces différents modes de réalisation, l'acide carboxylique récupéré après l'étape 20 d'extraction liquide/liquide, peut être purifié selon les techniques habituelles et décrites dans de nombreux documents, par exemple par cristallisation et recristallisation dans différents solvants tels que l'eau, l'acide acétique ou d'autres solvants organiques. Des procédés de purification sont notamment décrits dans les brevets français n° 2749299 et 2749300.

De même si le catalyseur n'est pas recyclé entièrement avec la phase organique, et est en 25 partie ou totalement extrait avec la phase aqueuse, il sera avantageusement extrait de la phase aqueuse par différentes techniques tels que l'extraction liquide/liquide, l'électrodialyse, traitement sur résine échangeuses d'ions, par exemple.

Par ailleurs, la phase organique récupérée à partir du milieu réactionnel peut être soumis à des opérations de distillation pour recycler l'hydrocarbure non oxydés, les différents 30 composés d'oxydation tels que les alcools, les cétones, le solvant d'oxydation. En outre, la phase organique peut être soumise à un traitement pour éliminer les esters, notamment avant recyclage du solvant.

D'autres avantages, détails de l'invention apparaîtront au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

Exemple 1

- Etape d'oxydation

5 Dans un réacteur de 1,5L sont placés 522 g de cyclohexane, 55 g d'acide tertiobutylbenzoïque (t-BBA) et 6 g de cyclohexanone (initiateur). Du manganèse et du cobalt sont ajoutés en quantités respectives de 50 et 20 ppm massiques.

Le mélange est agité sous 130°C, 20 Bar durant 150 min sous un flux continu de gaz contenant de l'azote et de l'oxygène. Après avoir consommé 35 L d'oxygène, un mélange de cyclohexane, 10 d'acide tertiobutylbenzoïque, de cyclohexanone, de cyclohexanol, de manganèse et de cobalt sont ajoutés en continu. Une sonde de niveau reliée à un système de vidange du réacteur permet de maintenir le niveau du réacteur constant.

-Etape d'extraction

Après 3 heures de régime stabilisé, une coupe de 200g de mélange réactionnel d'oxydation est isolée. Une masse de 200g d'eau est ajoutée à cette fraction dans un mélangeur maintenu à 15 70°C. Après agitation puis décantation deux phases sont récupérées: une phase inférieure dite aqueuse qui contient essentiellement les diacides produits et les métaux de catalyse et une phase supérieure dite organique qui contient essentiellement du cyclohexane, l'acide tertiobutylbenzoïque, de la cyclohexanone du cyclohexanol et d'autres sous-produits de la 20 réaction.

L'analyse des deux phases montre que 85 % en poids de l'acide adipique formé et présent dans la coupe de mélange réactionnel sont récupérés et extraits dans la phase aqueuse, et 99,3% en poids du t-BBA sont récupérés dans la phase organique.

25

-Exemple 2

L'étape d'oxydation est identique à celle décrite dans l'exemple 1. Toutefois, le milieu réactionnel d'oxydation soutiré en continu du réacteur est alimenté dans une colonne d'extraction à étages agités présentant un nombre d'étages théoriques de 10. La colonne d'extraction 30 fonctionne à une température de 100°C sous une pression de 5 Bar.

La colonne est alimentée au niveau d'un étage intermédiaire (cinquième étage) par le milieu réactionnel d'oxydation avec un débit correspondant à une alimentation de 1,11 Kg/h de t-BBA et 1,09 Kg/h d'acide adipique à une température de 100°C sous une pression de 5 Bar.

5 La colonne est alimentée également , en tête de colonne, par de l'eau avec un débit de 1,62 Kg/h et en pied de colonne par un flux de cyclohexane égal à 1,04Kg/h.

La phase organique récupérée en tête de colonne comprend 1 ,11 Kg/h de t-BBA, 1 ,04 Kg/h de cyclohexane et 0,007Kg/h d'acide adipique.

La phase aqueuse soutirée en pied de colonne comprend 0,001Kg/h de t-BBA, 1,62 Kg/h d'eau et 1,083 Kg/h d'acide adipique.

10

Ces essais démontrent clairement que le procédé de l'invention permet d'extraire la quasi totalité de l'acide adipique formée sans entraîner du solvant d'oxydation. En effet, celui-ci se retrouve presque entièrement dans la phase organique et pourra être recyclé après, avantageusement, une purification.

15 En outre, une partie de l'acide adipique peut être entraîné dans la phase organique sous la forme d'esters. Ceux-ci pourront être traités avant le recyclage du solvant d'oxydation.

20

Revendications

1. Procédé de fabrication d'acides dicarboxyliques par oxydation par l'oxygène ou un gaz 5 contenant de l'oxygène d'un hydrocarbure cycloaliphatique en présence d'un catalyseur d'oxydation et d'un solvant d'oxydation à caractère lipophile, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'extraction des acides dicarboxyliques formés à l'étape d'oxydation consistant à réaliser, en phase liquide une extraction des diacides à l'aide d'un premier solvant d'extraction dans lequel au moins le solvant d'oxydation et l'hydrocarbure cycloaliphatique ne sont pas 10 solubles.
2. Procédé selon la revendication , caractérisé en ce que le solvant d'oxydation à caractère lipophile est un acide monocarboxylique.
- 15 - 3: Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'extraction des diacides est mis en œuvre dans une colonne d'extraction liquide/liquide à flux à contre-courant
4. Procédé selon la revendication 1 ou 2 ou 3, caractérisé en ce que le milieu réactionnel issu de l'étape d'oxydation est alimenté dans l'étape d'extraction à des conditions de température et 20 de pression déterminées pour maintenir l'hydrocarbure cycloaliphatique à l'état liquide.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'extraction des diacides est mis en œuvre à des conditions de température et pression déterminées pour maintenir d'hydrocarbure cycloaliphatique à l'état liquide.
- 25 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier solvant d'extraction est choisi parmi les solvants polaires dans le groupe comprenant l'eau et les alcools.
- 30 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le premier solvant d'extraction est de l'eau
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'un second solvant d'extraction est ajouté dans l'étape d'extraction, ledit second solvant d'extraction étant non miscible avec le premier solvant d'extraction, et ne solubilisant pas les diacides formés.
- 35 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le premier et le second solvants d'extraction sont alimentés dans la colonne d'extraction à contre-courant.

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que le second solvant d'extraction est choisi dans le groupe comprenant les hydrocarbures saturés acycliques ou cycliques, les hydrocarbures aromatiques.

5

11. Procédé selon la revendication 8 à 10, caractérisé en ce que le second solvant d'extraction est l'hydrocarbure cycloaliphatique à oxyder.

10 12. procédé selon l'une des revendications 3 à 11, caractérisé en ce que le milieu d'oxydation est alimenté dans la colonne d'extraction à une position intermédiaire entre les deux extrémités de la colonne.

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'hydrocarbure est un cycloalcane.

15

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le cycloalcane est choisi dans le groupe comprenant le cyclohexane, le cyclododécane.

20 15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant est choisi dans le groupe comprenant les acides monocarboxyliques à caractère lipophile comprenant de 7 à 20 atomes de carbone.

25 16. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les acides lipophiles sont choisis dans le groupe comprenant les acides hexanoïque, heptanoïque, octanoïque, éthyl-2 hexanoïque, nonanoïque, décanoïque, undécanoïque, dodécanoïque, stéarique (octadécanoïque) et leurs dérivés perméthylés (substitution totale des hydrogènes des groupes méthylènes par le groupe méthyle), l'acide 2-octadécylsuccinique, 1,5-ditertiobutylbenzoïque, 4-tertiobutylbenzoïque, 4-octylbenzoïque, l'hydrogéoorthophthalate de tertiobutyle, les acides naphténiques ou anthracéniques substitués par des groupements alkyles, de préférence de type tertiobutyle, les dérivés substitués des acides phtaliques, les diacides gras comme le dimère d'acide gras

30 17. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le catalyseur est choisi dans le groupe des métaux de transition.

35

18. Procédé selon la revendication 17 caractérisé en ce que le catalyseur est à base de manganèse en association avec un cocatalyseur choisi dans le groupe comprenant le cobalt, le chrome, le zirconium, l'hafnium, le fer seul ou en association.

19. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les acides dicarboxyliques produits sont choisis dans le groupe comprenant l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide dodécanedioïque et/ou un mélange de ceux-ci.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/03196

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07C51/48 C07C55/14 C07C55/10 C07C55/21 C07C55/02
 C07C55/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| Y | FR 2 806 079 A (RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES) 14 September 2001 (2001-09-14) cited in the application * le document en entier, spécifiquement page 8, ligne 9-11. --- | 1-19 |
| Y | US 4 032 569 A (SCHULZ JOHANN G D ET AL) 28 June 1977 (1977-06-28) page 1, line 24-45 --- | 1-19 |
| Y | GB 820 518 A (ARMOUR & CO) 23 September 1959 (1959-09-23) page 1, line 11-14 page 1, line 25-85 --- | 1-19 |
| | | -/- |

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

1 April 2004

19/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Delanghe, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/03196

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | US 2 916 502 A (ALLEN ROBERT R ET AL) 8 December 1959 (1959-12-08) column 1, line 33-70 column 2, line 24-61 ----- | 1-19 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/03196

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|---------------|------------------|
| FR 2806079 | A 14-09-2001 | FR | 2806079 A1 | 14-09-2001 |
| | | CA | 2403212 A1 | 13-09-2001 |
| | | CN | 1420858 T | 28-05-2003 |
| | | EP | 1268384 A1 | 02-01-2003 |
| | | WO | 0166502 A1 | 13-09-2001 |
| | | SK | 12742002 A3 | 02-05-2003 |
| | | US | 2003166967 A1 | 04-09-2003 |
| US 4032569 | A 28-06-1977 | NONE | | |
| GB 820518 | A 23-09-1959 | NONE | | |
| US 2916502 | A 08-12-1959 | NONE | | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document internationale No
PCT/FR 03/03196

| |
|---|
| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE |
| CIB 7 C07C51/48 C07C55/14 C07C55/10 C07C55/21 C07C55/02 |
| C07C55/12 |
| |

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| Y | FR 2 806 079 A (RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES) 14 septembre 2001 (2001-09-14) cité dans la demande * le document en entier, spécifiquement page 8, ligne 9-11. | 1-19 |
| Y | US 4 032 569 A (SCHULZ JOHANN G D ET AL) 28 juin 1977 (1977-06-28) page 1, ligne 24-45 | 1-19 |
| Y | GB 820 518 A (ARMOUR & CO) 23 septembre 1959 (1959-09-23) page 1, ligne 11-14 page 1, ligne 25-85 | 1-19 |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

• Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 avril 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/04/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

De Langhe, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/03196

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| Y | US 2 916 502 A (ALLEN ROBERT R ET AL) 8 décembre 1959 (1959-12-08) colonne 1, ligne 33-70 colonne 2, ligne 24-61 ----- | 1-19 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/03196

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|--|--|
| FR 2806079 | A 14-09-2001 | FR 2806079 A1 CA 2403212 A1 CN 1420858 T EP 1268384 A1 WO 0166502 A1 SK 12742002 A3 US 2003166967 A1 | 14-09-2001 13-09-2001 28-05-2003 02-01-2003 13-09-2001 02-05-2003 04-09-2003 |
| US 4032569 | A 28-06-1977 | AUCUN | |
| GB 820518 | A 23-09-1959 | AUCUN | |
| US 2916502 | A 08-12-1959 | AUCUN | |